



## ⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 197 55 813 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

C 01 B 3/34

H 01 M 8/06

// C07C 31/04

⑯ Aktenzeichen: 197 55 813.5  
 ⑯ Anmeldetag: 16. 12. 97  
 ⑯ Offenlegungstag: 1. 7. 99

⑯ Anmelder:  
 DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

⑯ Erfinder:  
 Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;  
 Schüßler, Martin, Dipl.-Phys., 89077 Ulm, DE;  
 Boneberg, Stefan, Dipl.-Ing., 89134 Blaustein, DE;  
 Poschmann, Thomas, Dipl.-Ing., 89073 Ulm, DE;  
 Wieland, Steffen, Dipl.-Ing., 70180 Stuttgart, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 44 23 587 A1  
 FR 14 17 758  
 FR 14 17 757  
 US 52 48 566

JP 4-338101 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
 Vol.17 (1993) No.185 (C-1047);  
 JP 4-321502 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
 Vol.17 (1993) No.158 (C-1041);  
 JP 4-160003 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
 Vol.16 (1992) No.455 (C-987);  
 JP 3-218902 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
 Vol.15 (1991) No.500 (C-895);  
 JP 2-160602 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
 Vol.14 (1990) No.417 (C-756);

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs und damit betreibbare Reformierungsanlage

⑯ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem sowohl für POX-Betrieb als auch Reformierungsbetrieb geeigneten Reaktor, einem Verdampfer, einer Wasserstoffabtrennstufe und einer katalytischen Brennereinrichtung sowie auf eine damit betreibbare Anlage.

Bei einer erfindungsgemäßen Anlage steht ein erster Teil der katalytischen Brennereinrichtung mit dem Reformierungsreaktor und ein zweiter Teil derselben mit dem Verdampfer in Wärmekontakt. Zudem sind Mittel zum Umschalten des Reaktors zwischen POX-Betrieb und Reformierungsbetrieb vorgesehen, die eine Luft/Kohlenwasserstoff-Zwischenreinspeiseleitung für den Reaktor und ein Druckhalteventil beinhaltet. Verfahrensgemäß wird beim Kaltstart der Anlage ein Aufheizvorgang durchgeführt, bei dem der Reaktor zunächst im POX-Betrieb bei niedrigem Druck betrieben und anschließend auf Reformierungsbetrieb umgestellt und gleichzeitig der Druck auf den Normalbetriebsdruck gesteigert wird.

Verwendung z. B. zur Wasserdampfreformierung von Methanol zwecks Gewinnung von Wasserstoff für ein brennstoffzellenbetriebenes Kraftfahrzeug.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie auf eine nach diesem Verfahren betreibbare Reformieranlage nach dem Oberbegriff des Anspruchs 10, insbesondere auf ein Verfahren zum Betrieb einer mobilen Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Bereitstellung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs und auf eine dergestalt betreibbare Anlage.

Die Wasserstoffabtrennstufe dient bei einer solchen Anlage mit ihrer selektiv wasserstoffdurchlässigen Membran dazu, den im warmgelaufenen Betrieb durch die Reformierungsreaktion erzeugten Wasserstoff von den übrigen Bestandteilen des gebildeten Reformgases abzutrennen. Dies stellt neben alternativen Vorgehensweisen, wie CO-Umsetzung zu Kohlendioxid über eine CO-Oxidation oder die sogenannte CO-Shiftreaktion, eine Methode dar, ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Produktgas zu erhalten, in welchem die CO-Konzentration einen bestimmten, geringen Schwellwert nicht überschreitet. Dies ist zum Beispiel beim Einsatz des Produktgases als Anodengas eines Brennstoffzellensystems von Bedeutung, da dort das Kohlenmonoxid als Katalysatorgift wirkt. Die Wasserstoffabtrennstufe kann als separate Einheit dem Reformierungsreaktor nachgeschaltet oder in den Reformierungsreaktor integriert sein.

Bekanntermaßen verläuft die Wasserdampfreformierungsreaktion zur Reformierung eines Kohlenwasserstoffs, wie Methanol, endotherm und bei einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Reaktionstemperatur. Bei einem Kaltstart der Anlage kann daher mit der Wasserdampfreformierungsreaktion nicht sofort Wasserstoff bereitgestellt werden, vielmehr müssen zunächst die Anlagenteile auf eine entsprechende Betriebstemperatur gebracht werden. Gerade im Anwendungsfall von Kraftfahrzeugen besteht jedoch der Wunsch, nach Auslösen eines Startvorgangs des Fahrzeuges und damit auch der Reformieranlage möglichst unverzüglich Antriebsleistung durch die Brennstoffzellen zur Verfügung zu haben, was wiederum erfordert, daß die Reformieranlage möglichst schnell und mit möglichst geringem Aufwand Wasserstoff bereitzustellen vermag.

Hierzu wurden bereits verschiedentlich spezielle Maßnahmen für den Kaltstart von Reformieranlagen vorgeschlagen.

So ist es aus den Patentschriften FR 1.417.757 und FR 1.417.758 bekannt, bei einem Kaltstart einer Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol zunächst ein Gemisch aus Methanol und einem Oxidationsmittel in den Reformierungsreaktor einzuleiten, um dort eine entsprechende Verbrennungsreaktion durchzuführen und damit den Reaktor aufzuheizen. Danach wird die Zufuhr des Oxidationsmittels beendet und stattdessen das zu reformierende Methanol/Wasserdampf-Gemisch zugeführt und die Wasserdampfreformierungsreaktion gestartet.

Aus der Patentschrift DE 44 23 587 C2 ist es bekannt, in einem mit geeignetem Katalysatormaterial, z. B. Cu/ZnO-Material, gefüllten Reformierungsreaktor je nach Steuerung der Zuführung der einzelnen Reaktionspartner in den Reaktor und der dort herrschenden Temperatur Wasserstoff wahlweise mittels exothermer partieller Oxidation und/oder endothermer Wasserdampfreformierung von Methanol zu gewinnen. Bei geeigneter Prozeßführung laufen die beiden Reaktionen parallel ab, wobei ein autothermer Reaktionsablauf einstellbar ist.

Spezielle Kaltstartmaßnahmen wurden auch für Anlagen

zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs ohne Verwendung einer Wasserstoffabtrennstufe vorgeschlagen. So beschreiben die Patentschriften US 4.820.594 und US 5.110.559 Anlagen zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs, bei denen im Reformierungsreaktor ein Brenner integriert ist, der mit dem Reaktionsraum des Reaktors über eine wärmeleitende Trennwand in Wärmekontakt steht. Beim Kaltstart wird in diesem Brenner ein brennbares Gemisch bei offener Flamme verbrannt, das im Fall der US 5.110.559 aus dem Reformierungsreaktor selbst stammt, wobei dem Reaktionsraum schon beim Kaltstart der zu reformierende, brennbare Kohlenwasserstoff zugeführt wird. Die heißen Verbrennungsabgase des in den Reaktor integrierten Brenners werden in einen nachgeschalteten CO-Shiftkonverter geleitet, um diesen damit aufzuheizen und auf diese Weise die Anlage schneller auf Betriebstemperatur zu bringen.

Bei Verwendung des Prozesses der partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs, d. h. des sogenannten POX-Prozesses, im Zusammenhang mit der Verwendung einer selektiv wasserstoffabtrennenden Membran besteht allgemein die Schwierigkeit, daß an der Membran ein ausreichend hoher Betriebsdruck von typischerweise über 10bar zur Erzielung eines ausreichenden Wasserstoffdiffusions-Vermögens nötig ist und gleichzeitig der POX-Prozeß ein sauerstoffhaltiges Gas, z. B. Luft, benötigt, das folglich auf den Membranbetriebsdruck komprimiert werden muß, was mit entsprechend hohem Aufwand verknüpft ist.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Anlage der eingangs genannten Art zugrunde, bei denen die Anlagenkomponenten mit relativ geringem Aufwand bei einem Kaltstart möglichst rasch ihre Betriebstemperatur erreichen, so daß entsprechend schnell Wasserstoff bereitgestellt werden kann.

Die Erfindung löst dieses Problem durch Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einer Reformieranlage mit den Merkmalen des Anspruchs 10.

Durch das Verfahren nach Anspruch 1 kann beispielsweise die Reformieranlage nach Anspruch 10 bei einem Kaltstart ohne großen Aufwand vergleichsweise rasch auf ihren normalen, warmgelaufenen Betriebszustand gebracht werden, indem ein Aufheizvorgang durchgeführt wird, bei dem zunächst der sowohl auf POX-Betrieb als auch auf Wasserdampfreformierungsbetrieb ausgelegte Reformierungsreaktor im POX-Betrieb bei relativ niedrigem Druck gefahren wird. Der exotherme POX-Prozeß erzeugt Wärme, die je nach Systemaufbau über direkte Festkörperwärmeleitung und/oder durch das bei der partiellen Oxidation gebildete Produktgas als Wärmeträgermedium in die Wasserstoffabtrennstufe transportiert wird und dort die Membran heizt. Das aus dem Reaktor austretende Produktgas, das aufgrund der stattfindenden partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs bereits wasserstoffhaltig ist, wird dann von der Wasserstoffabtrennstufe zur katalytischen Brennereinrichtung weitergeleitet und dort katalytisch verbrannt. Da die Brennereinrichtung wenigstens mit der Verdampfer und dem Reformierungsreaktor in Wärmekontakt steht, werden auch diese Anlagenkomponenten rasch aufgeheizt. Zwar können unterstützende Aufheizmaßnahmen vorgesehen sein, wie elektrische Beheizung von Verdampfer, Reformierungsreaktor und/oder Wasserstoffabtrennstufe oder direkte Einspeisung eines katalytisch brennbaren Gemischs in die katalytische Brennereinrichtung, dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

Sobald wenigstens der Reformierungsreaktor eine vorgebare Temperatur erreicht hat, die mindestens der im späteren Normalbetrieb während der Wasserdampfreformie-

lung verwendeten Normalbetriebstemperatur entspricht, wird in einer zweiten Betriebsphase des Aufheizvorgangs der POX-Prozeß gestoppt und das System auf den für die wasserstoffabtrennende Membran benötigten Normalbetriebsdruck von z. B. zwischen 10bar und 40bar hochgefahren. Gleichzeitig wird damit begonnen, Wasser und den zu reformierenden Kohlenwasserstoff in den Verdampfer einzuspeisen und dort zu verdampfen, um das entstehende Gemisch dem Reaktor zuzuführen und dort den Kohlenwasserstoff zu reformieren. Mit dem erhöhten Betriebsdruck und kontinuierlich steigender Membrantemperatur wird die Membran zunehmend für Wasserstoff durchlässig. Beim Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug kann von der Anlage daher zu diesem Zeitpunkt bereits so viel Wasserstoff geliefert werden, daß mit diesem ein eingeschränkter Fahrbetrieb mit der Leistung des Brennstoffzellensystems möglich ist.

Bei einem nach Anspruch 2 weitergebildeten Verfahren wird die Membran nicht nur mittels des durch die Wasserstoffabtrennstufe hindurchgeleiteten Produktgases, sondern zusätzlich durch eine in der Wasserstoffabtrennstufe selbst oder einem mit ihr in Wärmekontakt stehenden Teil der katalytischen Brennereinrichtung aktivierte katalytische Verbrennung aufgeheizt. Dadurch erreicht die Membran noch schneller ihre Normalbetriebstemperatur. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere zum Betrieb der nach Anspruch 11 weitergebildeten Anlage.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Verfahren wird dem Reformierungsreaktor zu Beginn der ersten Betriebsphase kurzzeitig elektrisch erzeugte Wärme zugeführt, was ein rasches Starten des POX-Betriebes des Reaktors unterstützt.

Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Verfahren wird in der ersten Betriebsphase des Aufheizvorganges das Verbrennungsabgas der katalytischen Brennereinrichtung durch den Verdampfer und/oder die Membran geleitet, so daß diese Komponenten noch schneller aufgeheizt werden und ihre normale Betriebstemperatur erreichen. Die zusätzliche Membranauflaufheizung ist insbesondere mit der nach Anspruch 12 weitergebildeten Anlage realisierbar.

Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten Verfahren wird während des Aufheizvorgangs in die katalytische Brennereinrichtung direkt dieselbe Kohlenwasserstoff, der anschließend reformiert wird, zwecks katalytischer Verbrennung eingespeist. Dadurch ist die katalytische Brennereinrichtung in der Lage, den Reformierungsreaktor und/oder den Verdampfer und/oder die Wasserstoffabtrennstufe auch in den Zeiträumen wirksam zu heizen, in denen noch keine entsprechend große Wasserstoffmenge aus dem POX-Betrieb des Reformierungsreaktors in die katalytische Brennereinrichtung gelangt, z. B. weil noch nicht ausreichend viel Wasserstoff erzeugt wird oder weil bereits merkliche Wasserstoffmengen durch die Membran hindurchdiffundieren und anderweitig genutzt werden.

Bei einem nach Anspruch 6 weitergebildeten Verfahren kann über wenigstens eine Zwischeneinspeisungsleitung bzw. Brennstoffspeiseleitung Wasser vor dem Reformierungsreaktor und/oder vor der Wasserstoffabtrennstufe und/oder in die katalytische Brennereinrichtung zudosiert werden, um als Wärmetransportmedium zu fungieren und gleichzeitig Überhitzungen zu vermeiden.

Ein nach Anspruch 7 weitergebildetes Verfahren eignet sich für eine Anlage mit mehrteiliger katalytischer Brennereinrichtung, die wenigstens einem dem Reformierungsreaktor zugeordneten und einem dem Verdampfer zugeordneten Brennerteil aufweist. Verfahrensgemäß kann in einem solchen Fall das sauerstoffhaltige Gas individuell den verschiedenen Brennerteilen zugeführt werden, so daß die chemi-

sche Verbrennungsenergie von direkt eingespeistem Brennstoff oder des aus dem Reformierungsreaktor kommenden, in die katalytische Brennereinrichtung eingespeisten Produktgases gezielt auf die einzelnen Brennerteile verteilt werden kann.

Bei einem nach Anspruch 8 weitergebildeten Verfahren werden der Verdampfer und der Reformierungsreaktor während des Aufheizvorganges auf eine Temperatur aufgeheizt, die oberhalb der Normalbetriebstemperatur bei warmgelau- 10 fener Anlage liegt, um auf diese Weise die Anlage insgesamt schneller auf Normalbetriebsbedingungen zu bringen, insbesondere die Wasserstoffabtrennstufe rascher aufheizen zu können.

Ein nach Anspruch 9 weitergebildetes Verfahren eignet 15 sich speziell für den Einsatz in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen. Bei diesem Verfahren ist vorgesehen, das heiße Verbrennungsabgas der katalytischen Brennereinrich- 20 tung zum Aufheizen eines Kühlkreislaufs des Brennstoffzellensystems zu nutzen.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Blockdiagramm einer Wasserdampfreformie- 25 rungsanlage und

Fig. 2 ein Flußdiagramm eines für die Anlage von Fig. 1 geeigneten Betriebsverfahrens.

Die in Fig. 1 dargestellte Anlage eignet sich z. B. zur Wasserdampfreformierung von Methanol im mobilen Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug, 30 um den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff bereitzustellen. Die Anlage beinhaltet einen Reformierungsreaktor 1, der je nach den zugeführten Stoffen und den Betriebsparametern wahlweise im POX-Betrieb, in welchem ein zugeführter Kohlenwasserstoff exotherm unter Bildung 35 von Wasserstoff partiell oxidiert wird, oder im Reformierungsbetrieb, in welchem der Kohlenwasserstoff mit Wasser endotherm zur Bildung von Wasserstoff umgesetzt wird, betreibbar ist und dazu ein geeignetes Katalysatormaterial ent- 40 hält, z. B. ein Cu/ZnO-Material. Dem Reformierungsreaktor 1 ist ein Verdampfer 2 vorgeschaltet, in den mittels einer entsprechenden Dosiereinrichtung 3 Wasser und Methanol eingespeist werden können. Wasser und Methanol werden aus entsprechenden, nicht gezeigten, im Fahrzeug mitgeführten Vorratstanks in flüssiger Form entnommen und der 45 Dosiereinrichtung 3 über zugehörige Zuführleitungen 19, 20 zugeführt. In die Verbindungsleitung zwischen Verdampfer 2 und Reformierungsreaktor 1 mündet eine erste Zwischen- 50 einspeisungsleitung 21. An den Reformierungsreaktor 1 schließt sich in Gasströmungsrichtung eine Wasserstoffab- trennstufe 4 an, wobei in die zugehörige Verbindungsleitung 50 eine zweite Zwischeneinspeisungsleitung 5 mündet.

Die Wasserstoffabtrennstufe 4 beinhaltet eine selektiv wasserstoffdurchlässige Membran 6, die den Innenraum der Wasserstoffabtrennstufe 4 in einen Gasdurchtrittsraum 7 und einen Wasserstoffabzugsräum 8 unterteilt. Das eintritts- 55 seitige, vom Reaktor 1 kommende Stoffgemisch wird über einen entsprechenden Einlaß in den Gasdurchtrittsraum 7 eingeleitet. Soweit es Wasserstoff enthält und der Betriebs- 60 zustand der Membran 6 dies zuläßt, diffundiert der Wasser- stoff wenigstens teilweise durch die Membran 6 hindurch in den Wasserstoffsabzugsräum 8, wo er über eine Abzugslei- 65 tung 9 entnommen und beispielsweise dem Anodenteil eines Brennstoffzellensystems zugeführt werden kann. Im übrigen verläßt das Stoffgemisch den Gasdurchtrittsraum, über einen entsprechenden Auslaß und gelangt in eine daran an- geschlossene Brenneranschlußleitung 10. In der Brenneran- schlußleitung 10 befindet sich ein Druckhalteventil 18. 70 Stromabwärts des Druckhalteventils 18 mündet die Bren-

neranschlußleitung 10 in einen ersten Teil 11a einer dreiteiligen katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c. Die drei Brennerteile 11a, 11b, 11c sind seriell hintereinander geschaltet, wobei zwischen dem ersten und dem zweiten Teil 11a, 11b eine erste Brennstoffspeiseleitung 12 und zwischen dem zweiten und dritten Teil 11b, 11c eine zweite Brennstoffspeiseleitung 13 vorgesehen sind. Aus dem dritten Brennerteil 11c wird das Verbrennungsabgas über eine Abgasleitung 14 abgeführt. Optional kann vorgesehen, das Verbrennungsabgas aus der Abgasleitung 14 in eine an der Eintrittsseite des Verdampfers 2 vorgesehene Heizfluidleitung 22 und/oder eine an der Eintrittsseite eines Heizkanalsystems der Wasserstoffabtrennmembran 6 vorgesehene Heizfluidleitung 23 einzuspeisen, wie in Fig. 1 gestrichelt ange deutet. Auf diese Weise kann das heiße Verbrennungsabgas durch den Verdampfer 2 und/oder durch das Heizkanalsystem der Membran 6 hindurchgeleitet werden, um den Verdampfer 2 und die Membran 6 schneller aufzuheizen. Der erste Brennerteil 11a steht über eine erste wärmeleitende Trennwand 15 mit der Wasserstoffabtrennstufe 4 in Wärme kontakt, der zweite Brennerteil 11b steht über eine zweite wärmeleitende Trennwand 16 mit dem Reformierungsreaktor 1 in Wärmekontakt, und der dritte Brennerteil 11c steht über eine dritte wärmeleitende Trennwand 17 mit dem Verdampfer 2 in Wärmekontakt.

Die solchermaßen aufgebaute Anlage kann durch ein entsprechendes Betriebsverfahren bei einem Kaltstart sehr rasch auf ihren Normalbetrieb hochgefahren werden, in welchem die Anlagenkomponenten ihren jeweiligen normalen Betriebszustand insbesondere die zur Wasserdampfreformierung erforderliche erhöhte Temperatur und den zur im wesentlichen vollständigen Wasserstoffdiffusion durch die Membran 6 hindurch zusätzlich benötigten, erhöhten Betriebsdruck, erreicht haben. Ein vorteilhaftes, hierzu geeignetes Verfahren wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Fig. 2 erläutert, in welcher wesentliche Schritte dieses Verfahrens veranschaulicht sind.

Nach Auslösen eines Kaltstarts 24 des Kraftfahrzeuges und damit auch der Reformierungsanlage wird ein Aufheizvorgang durchgeführt, der in einer ersten Betriebsphase 25 die Aktivierung der katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c und die Aktivierung des Reformierungsreaktors 1 in der POX-Betriebsart bei relativ niedrigem Systemdruck, z. B. zwischen 1bar und 10bar, beinhaltet. Zur Aktivierung des POX-Betriebs des Reformierungsreaktors 1 werden über die erste Zwischeneinspeisungsleitung 21 flüssiges, z. B. in einem Fahrzeugtank bevoorrates Methanol und Wasser sowie Luft in geeigneten Anteilen mit dem anfänglichen niedrigen Systemdruck eingespeist. Gleichzeitig werden, soweit erforderlich, flüssiges Methanol als Brennstoff und Luft als Oxidationsmittel über die beiden Brennstofffeinspeiseleitungen 12, 13 in die entsprechenden Teile 11b, 11c der katalytischen Brennereinrichtung eingespeist, wo das Methanol flammenlos katalytisch verbrannt wird. Zur Vermeidung von Überhitzungen kann zusätzlich Wasser in die Brennstofffeinspeiseleitungen 12, 13 in jeweils erforderlicher Menge eingeleitet werden. Durch den katalytischen Verbrennungsprozeß in den beiden Brennerteilen 11b, 11c werden über die jeweilige wärmeleitende Trennwand 16, 17 der Reaktor 1 und der Verdampfer 2 aufgeheizt. Zusätzlich kann insbesondere zu Beginn der ersten Betriebsphase der Start der POX-Reaktion im Reaktor 1 durch elektrisch erzeugte Wärme unterstützt werden.

Auf diese Weise ist der Reaktor 1 in der Lage, bereits nach wenigen Sekunden durch partielle Methanoloxidation ein wasserstoffhaltiges Produktgas zu liefern. Dieses wird durch den Gasdurchtrittsraum 7 der Wasserstoffabtrennstufe 4 hindurchgeleitet und heizt dort die Membran 6 auf. Wegen

des niedrigen Systemdrucks wird in dieser Betriebsphase allenfalls wenig Wasserstoff von der Membran 6 abgetrennt, wobei der Wasserstoff bei Bedarf als Brennstoff in die katalytische Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c eingespeist werden kann, um zum dortigen Verbrennungsprozeß beizutragen.

Über die Brennerzuführleitung 10, deren Druckhalteventil 18 in dieser Betriebsphase mit niedrigem Systemdruck offen ist, gelangt das Produktgas in die katalytische Brennereinrichtung, und zwar sukzessive in die drei Brennerteile 11a, 11b, 11c, und wird dort katalytisch mit Luft verbrannt, die zu diesem Zweck zusammen mit Wasser als Überhitzungsschutz und Wärmeträgermedium über die zweite Zwischeneinspeiseleitung 5 dem aus dem Reaktor 1 kommenden Produktgas zugemischt wird. Auf diese Weise heizt die katalytische Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c den Reaktor 1, den Verdampfer 2 und die Wasserstoffabtrennstufe 4 auf, wobei sich der Reaktor 1 zusätzlich durch die bei der partiellen Methanoloxidation entstehende Wärme aufheizt.

Je nach Anwendungsfall sind weitere unterstützende Heizmaßnahmen realisierbar. So kann bei Bedarf das heiße Verbrennungsabgas der katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c von der Abgasleitung 14 abgezweigt und über die entsprechenden Zuführleitungen 22, 23 zum Verdampfer 2 und durch diesen hindurchgeleitet und/oder zur wasser

stoffabtrennenden Membran 6 und durch in ihr ggf. vorgesehene Heizkanäle hindurchgeleitet werden. Dadurch trägt das heiße Verbrennungsabgas zur Aufheizung des Verdampfers 2 und der Membran 6 bei. Außerdem kann das heiße Verbrennungsabgas im Anwendungsfall eines brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeuges dazu genutzt werden, den Kühlkreislauf eines Brennstoffzellensystems aufzuheizen. Als weitere Aufheizmaßnahme kann vorgesehen sein, das aus dem Reformierungsreaktor 1 kommende Produktgas in der Wasserstoffabtrennstufe 4 wenigstens teilweise katalytisch zu verbrennen und dadurch die Membran 6 noch schneller aufzuheizen. Bei Verwendung einer Pd-Membran ist diese bereits geeignet katalytisch aktiv, andernfalls kann ein geeignetes Katalysatormaterial als Beschichtung der Membran 6 oder an anderer Stelle des Gasdurchtrittsraums 7 z. B. als Schicht oder Schüttung vorgesehen sein.

Sobald durch die verschiedenen Heizmaßnahmen der ersten Betriebsphase 25 wenigstens der Reformierungsreaktor 1 und der Verdampfer 2 eine für beginnende Wasserdampf

reformierung geeignete Betriebstemperatur erreicht haben, wird in einer anschließenden zweiten Betriebsphase 26 der POX-Prozeß gestoppt, indem die entsprechende Zufuhr der Reaktionspartner über die erste Einspeiseleitung 21 und die Niederdruck-Luftdosierung für die Membran 6 über die zweite Zwischeneinspeiseleitung 5 beendet werden. Gleichzeitig wird das Druckhalteventil 18 geschlossen, und flüssiges Methanol und Wasser werden nun von der Dosiereinrichtung 3 in den Verdampfer 2 eingespeist. Die Dosiereinrichtung 3 beinhaltet Dosierpumpen für die flüssigen Edukte Methanol und Wasser, die so ausgelegt sind, daß sie für den anschließend gewünschten erhöhten Betriebsdruck geeignet sind. Dieser erhöhte, für die Wasserstoffdiffusionsfunktion der Membran 6 benötigte Betriebsdruck beträgt typischerweise zwischen 10bar und 40bar.

Im Verdampfer 2 werden das Methanol und das Wasser zu einem Methanol/Wasserdampf-Gemisch verdampft, das als vorzugsweise überhitztes Gemisch in den Reformierungsreaktor 1 gelangt, wo das Methanol eine Wasserdampfreformierung erfährt, so daß ein wasserstoffreiches Reformgas entsteht. Dieses gelangt zur Wasserstoffabtrennstufe 4, wo die Membran 6 mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Membrandifferenzdruck immer wasserstoffdurchlässiger wird. Außerdem heizt das Reformgas die Mem

bran 6 weiter auf.

Sobald das System den erhöhten Normalbetriebsdruck erreicht hat, wird in einer dritten Betriebsphase 27 bei Normalbetriebsdruck und Normalbetriebstemperatur der übrigen Anlagenkomponenten die Membran 6 weiter erhitzt, um ihre optimale Wasserstoffdurchlässigkeit zu erreichen. In dieser dritten Betriebsphase vermag die Membran 6 bereits so viel Wasserstoff abzutrennen, daß durch diesen bei Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug ein eingeschränkter Fahrbetrieb möglich ist.

Während des gesamten Aufheizvorganges mit den drei genannten Betriebsphasen 25, 26, 27 kann bei Bedarf zur Beschleunigung des Warmlaufvorgangs der Anlage vorgesehen sein, den Verdampfer 2 und/oder den Reformierungsreaktor 1 bei einer erhöhten Temperatur zu betreiben, die oberhalb der im späteren Normalbetrieb verwendeten Normalbetriebstemperatur liegt. Dadurch wird zwar im Reaktor 1 mehr Kohlenmonoxid gebildet, dies ist jedoch nicht weiter schädlich, da es nicht durch die Membran diffundieren kann und in der katalytischen Brennereinrichtung 11a, 11b, 11c verbrannt wird.

Sobald dann die Membran 6 ihren für eine vollständige Wasserstoffdiffusion erforderlichen Betriebszustand hinsichtlich Temperatur und Differenzdruck erreicht hat, ist der Aufheizvorgang beendet, und die Anlage geht in ihren Normalbetrieb 28 über. Die Anlage erzeugt dabei ein wasserstoffreiches Reformatgas im Reformierungsreaktor 1 aus einem zugeführten Methanol/Wasser dampf-Gemisch, und der gebildete Wasserstoff wird von den übrigen Reformatgasbestandteilen durch die Wasserstofftrennstufe 4 selektiv abgetrennt und kann über die Abzugsleitung 9 z. B. einem Brennstoffzellensystem zugeführt wird. Die Beheizung der einzelnen Anlagenkomponenten wird soweit beibehalten, wie dies zur Aufrechterhaltung der optimalen Betriebstemperaturen der einzelnen Komponenten erforderlich ist. Dabei kann die Luft- und/oder Brennstoffdosierung für die einzelnen Teile 11a, 11b, 11c der katalytischen Brennereinrichtung, wie auch während des Aufheizvorganges, individuell eingestellt werden, um den Reaktor 1, den Verdampfer 2 und die Wasserstofftrennstufe 4 auf deren jeweils optimaler Temperatur zu halten.

Die Anlage bleibt dann im Normalbetrieb 28, bis das Fahrzeug abgestellt wird. Dann kann die Anlage ebenfalls abgestellt werden (Schritt 29), da sie durch das beschriebene Verfahren zu einem späteren Zeitpunkt auch in kaltem Systemzustand rasch wieder gestartet werden kann, so daß sie in sehr kurzer Zeit Wasserstoff liefern kann, was besonders für den mobilen Anwendungsfall in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen von großem Vorteil ist. Denn dadurch erübrigt sich ein größerer Wasserstoffzwischenspeicher, ohne daß die Reformierungsanlage bei abgestelltem Fahrzeug in betriebsbereitem, erwärmtem Zustand gehalten werden muß.

#### Patentansprüche

55

1. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Verdampfer (2), einem sowohl für POX-Betrieb als auch Reformierungsbetrieb geeigneten Reformierungsreaktor (1), einer Wasserstofftrennstufe (4) mit selektiv wasserstoffdurchlässiger Membran (6) und einer wenigstens mit dem Verdampfer und dem Reformierungsreaktor über je eine wärmeleitende Trennwand in Wärmekontakt stehenden katalytischen Brennereinrichtung, bei dem

– bei warmgelaufener Anlage der Kohlenwasserstoff im Reformierungsreaktor einer Wasser-

dampfreformierungsreaktion unterzogen und der im gebildeten Reformatgas enthaltene Wasserstoff in der Wasserstofftrennstufe bei geeignet hohem Normalbetriebsdruck und geeignet hoher Normalbetriebstemperatur von den restlichen Reformatgasbestandteilen abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet,

– beim Kaltstart der Anlage ein Aufheizvorgang durchgeführt wird, bei dem in einer ersten Betriebsphase (25) bei gegenüber dem Normalbetriebsdruck geringerem Aufheizbetriebsdruck der Reformierungsreaktor (1) im POX-Betrieb zur partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs betrieben und das entstehende Produktgas über die Wasserstofftrennstufe (4) in die katalytische Brennereinrichtung (11a, 11b, 11c) geleitet und dort mittels eines sauerstoffhaltigen Gases katalytisch verbrannt wird und bei dem in einer anschließenden zweiten Betriebsphase der Reformierungsreaktor auf Reformierungsbetrieb umgestellt und der Druck vom Aufheizbetriebsdruck auf den Normalbetriebsdruck angehoben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet daß die Membran (6) während des Aufheizvorganges zusätzlich durch eine in der Wasserstofftrennstufe (4) aktivierte katalytische Verbrennung wenigstens eines Teils des durch letztere hindurchgeleiteten Produktgases oder durch einen mit ihr in Wärmekontakt stehenden Teil (11a) der katalytischen Brennereinrichtung erwärmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß dem Reformierungsreaktor zu Beginn der ersten Betriebsphase zum Starten des POX-Betriebes kurzzeitig elektrisch erzeugte Wärme zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Betriebsphase (25) das Verbrennungsabgas der katalytischen Brennereinrichtung (11a, 11b, 11c) durch den Verdampfer (2) und/oder durch Heizkanäle der Membran (6) hindurchgeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß während des Aufheizvorganges der Kohlenwasserstoff direkt in die katalytische Brennereinrichtung (11a, 11b, 11c) zur katalytischen Verbrennung eingespeist wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß über wenigstens eine Zwischeneinspeisungsleitung (5, 21) und/oder Brennstoffspeiseleitung (12, 13) Wasser als Wärmetransportmedium und zur Vermeidung von Überhitzungen in den Reformierungsreaktor (1) und/oder in die Wasserstofftrennstufe (4) und/oder in die katalytische Brennereinrichtung (11a, 11b, 11c) zudosierbar ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß bei mehrteiliger Auslegung der katalytischen Brennereinrichtung mit wenigstens einem dem Reformierungsreaktor (1) zugeordneten Brennerteil (11b) und einem dem Verdampfer (2) zugeordneten Brennerteil (11c) das sauerstoffhaltige Gas individuell dem jeweiligen Brennerteil zuführbar ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (2) und der Reformierungsreaktor (1) während des Aufheizvorganges bei einer Temperatur oberhalb der Normalbetriebstemperatur betrieben werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiter

dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrennungsabgas der katalytischen Brennereinrichtung (11a, 11b, 11c) zum Aufheizen eines Kühlkreislaufs eines Brennstoffzellensystems in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug genutzt wird. 5

10. Anlage zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs, insbesondere zum Betrieb gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, mit

- einem sowohl für POX-Betrieb als auch Reformierungsbetrieb geeigneten Reformierungsreaktor (1),
- einem dem Reformierungsreaktor (1) vorgesetzten Verdampfer (2) mit zugehöriger Dosiereinrichtung (3),
- einer dem Reformierungsreaktor nachgeschalteten Wasserstoffabtrennstufe (4) und
- einer katalytischen Brennereinrichtung (11a, 11b, 11c), dadurch gekennzeichnet, daß
- ein erster Teil (11b) der katalytischen Brennereinrichtung mit dem Reformierungsreaktor (1) und ein zweiter Teil (11c) derselben mit dem Verdampfer (2) über eine jeweilige wärmeleitende Trennwand (16, 17) in Wärmekontakt stehen und
- Mittel zum Betreiben des Reformierungsreaktors (1) bei einem Kaltstart während eines anfänglichen Aufheizvorganges in einer ersten Betriebsphase im POX-Betrieb mit niedrigerem Aufheizbetriebsdruck und zum Umschalten auf Reformierungsbetrieb in einer zweiten Betriebsphase mit auf den höheren Normalbetriebsdruck des anschließenden Normalbetriebs steigendem Druck vorgesehen sind, wobei diese Mittel wenigstens eine Luft/Kohlenwasserstoff-Zwischeneinspeisungsleitung (21) stromaufwärts des Reformierungsreaktors (1) und ein Druckhalteventil (18) 35 stromabwärts der Wasserstoffabtrennstufe (4) beinhalten.

11. Anlage nach Anspruch 10, weiter gekennzeichnet durch eine Luft/Kohlenwasserstoff-Zwischeneinspeisungsleitung (5) stromabwärts des Reformierungsreaktors (1) und stromaufwärts der Wasserstoffabtrennstufe (4) 40

12. Anlage nach Anspruch 10 oder 11, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffabtrennstufe (4) eine selektiv wasserstoffdurchlässige Membran (6) beinhaltet, die mit durchströmhbaren Heizkanälen versehen ist. 45

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

**- Leerseite -**

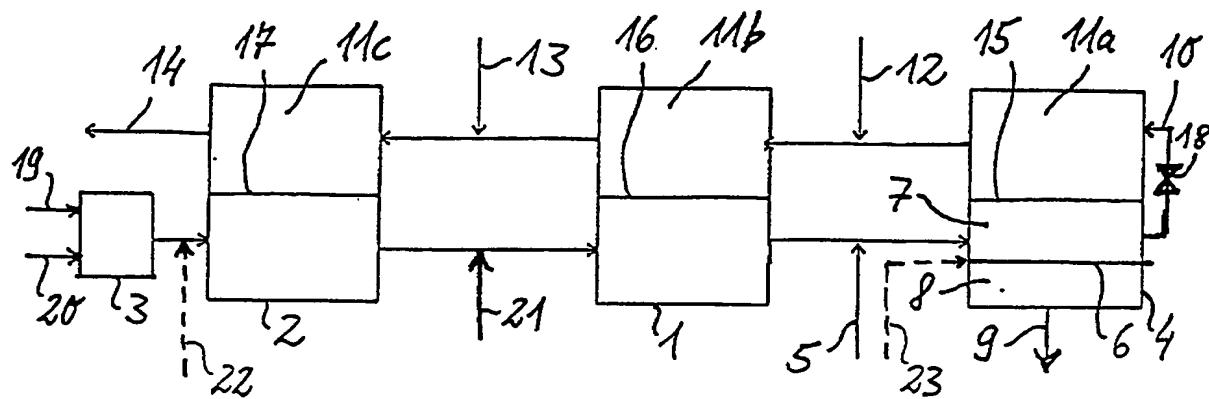


Fig. 1

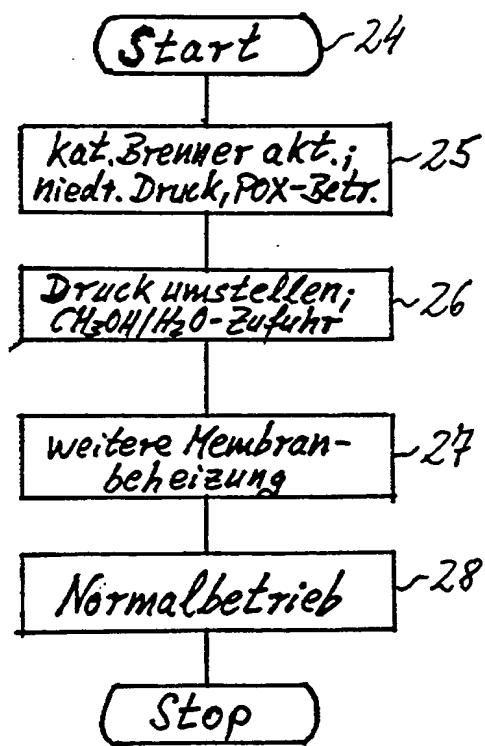


Fig. 2